

## 【学位論文審査の要旨】

### 1 研究の目的

Ziegler 型のバナジウム触媒（バナジウム化合物と有機アルミニウムからなる混合触媒）は、オレフィンとの反応性が極めて高い故に合成ゴムの製造触媒などで使用されており、この特徴を活かした高性能分子触媒の創製が期待されている。しかし、高性能触媒の設計指針に有用な関連の有機金属化学・触媒化学の知見は極めて限定されている。最近、アニリドピリジン配位子を有する 5 価のアダマンチルイミド配位バナジウムジクロリド錯体 (1) が、MAO (methyl aluminoxane) 助触媒存在下、エチレン二量化に高活性・高選択性を示すことが報告されたものの、その反応機構や配位子効果は明らかになっていなかった。

本博士論文では、高性能分子触媒の設計指針に有用な基礎的知見の取得を目的に、エチレン二量化における反応機構解析及び配位子効果、関連の高反応性有機金属化学種の合成と反応化学に取り組んだ。さらにカチオンの非局在化による高性能触媒の創製を主目的に、ボレートが分子内で配位したアニオン性 *N*-ヘテロ環状カルベン配位子を有する各種バナジウムジクロリド錯体の合成・同定と触媒反応への適用に取り組んだ。

### 2 研究の方法と結果

MMAO (methyl isobutyl aluminoxane) 助触媒存在下、アダマンチルイミド配位バナジウムジクロリド錯体によるエチレン二量化における触媒活性は、エチレン圧力の 1 次比例した。一方、ハロゲン化有機 Al 助触媒存在下では超高分子量ポリマーを与えた。これらの結果は、反応がアルキルカチオン・ヒドリド種を経由することを示唆し、助触媒による反応挙動（重合・二量化）の違いは、触媒と助触媒の電子的相互作用の違いに起因すると考えた。

触媒溶液の ESR 測定では常磁性体種の生成は観られず、NMR 測定では別のシグナルを与え、溶液 XAFS 測定では有機 Al 助触媒の添加によるエネルギーシフトはごく僅かであった。以上の結果より、本反応における活性種が 5 価のカチオン種であることを明かにした。

また、活性や選択性への配位子効果の知見の取得を目的に、キレートアニオン性配位子やイミド配位子上の置換基の異なる錯体を合成・同定した。2-メチルフェニルイミド配位錯体は、アダマンチルイミド配位錯体と同様、エチレン二量化に高活性を示した。一方、キノリンアニリド配位錯体では、この種の錯体の V-N(imine) 結合距離が他の錯体より長い故に反応系内で配位子の一部が解離し、重合と二量化の両方が進行した。さらに、8-(2,6-ジメチルアニリド)-5,6,7-トリヒドロキノリン配位錯体では、エチレン二量化により高活性

を示し、長時間の反応後でも高活性かつ高い 1-ブテン選択率を維持した。以上の結果より、イミド配位子上の置換基とアニリドピリジン配位子の基本骨格が高活性・高選択性の発現に重要であることを明かにした。さらに、触媒活性種モデルである各種アルキル錯体やカチオン性のアルキル錯体の合成・同定にも成功し、関連化学に有用な知見を得た。

エチレンとの反応における触媒活性種であるアルキルカチオン種の安定化、特にカチオンの非局在化による高性能触媒の創製を主目的に、ボレートが分子内で配位したアニオン性の *N*-ヘテロ環状カルベン配位子を有する 5 価の各種イミド配位バナジウム-ジクロリ錯体ドの合成・同定と触媒反応への適用に取り組んだ。特に、今回合成した錯体が、他のバナジウム触媒では見られない、有機 Al 助触媒 ( $\text{Al}^t\text{Bu}_3$ ) の存在下でエチレン重合に高活性を示すことを明かにした。この結果は、本触媒系に特有で、今後の展開が大いに期待される。

### 3 審査の結果

五十嵐淳氏は、アニリドピリジン配位子を有するイミド配位バナジウム触媒によるエチレン二量化反応において、5 価のアルキルカチオン種が触媒活性種として反応に関与することを明かにした。また、配位子や配位子上の置換基の異なる各種錯体を合成・同定し、エチレンとの反応における二量化・重合の選択性がイミド配位子上の嵩高さの影響を受け、アニリドピリジン配位子を基本骨格とする錯体で高性能を発揮することを明らかにした。さらに、活性種のモデル錯体である各種アルキル錯体やカチオン性錯体の合成・同定・構造決定と反応化学に有用な知見を得ている。

さらに、カチオンの非局在化に基づく高性能触媒の創製を目的に、ボレートが分子内で結合したアニオン性 *N*-ヘテロ環状カルベン配位子を有する 5 価の各種イミド配位バナジウム-ジクロリ錯体の合成・同定に成功し、トリアルキルアルミニウム助触媒存在下であってもエチレン重合に高い触媒活性を示すことを明かにした。

以上の成果は学術的・実用的に極めて興味深く、今後の展開が大いに期待される。既に主要な成果が学術論文として受理され、国内外で開催の国際会議で成果を発表している。

以上の理由により、本研究は博士（理学）の学位に十分値するものと判定した。

### 4 最終試験の結果

本学の学位規則に従って最終試験を行った。公開の席上で論文内容の発表を行い、分子物質化学専攻教員による質疑応答をもって論文および関連分野についての試験とし、

合格と判定した。